

ST/JP00/03041

07.07.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/3041

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

10-069943

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月 6日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第251843号

出願人

Applicant (s):

イビデン株式会社

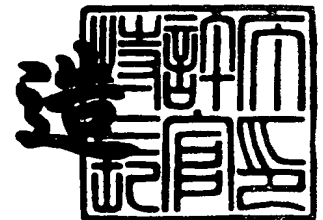
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a)OR(b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062615

【書類名】 特許願

【整理番号】 H110GHP010

【提出日】 平成11年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B01J 23/46

【発明者】

 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社内

 【氏名】 伊藤 康隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000000158

 【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100080687

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小川 順三

 【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077126

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 盛夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011947

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボン含有窒化アルミニウム焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークが検出できるカーボンの両方を含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 2】 X線回折チャート上ではピークを検出できないか検出限界以下であるカーボンが、非晶質カーボンまたは窒化アルミニウム結晶相に固溶したカーボンのいずれかであり、ピークが検出できるカーボンが、結晶質カーボンであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、結晶質カーボンと非晶質のカーボンの両方を含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 4】 前記カーボンを合計で 2 0 0 ~ 2 0 0 0 p p m 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 5】 前記マトリックス中に、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物および希土類酸化物のいずれか少なくとも 1 種からなる焼結助剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 6】 前記請求項 1、2、3、4 または 5 において、J I S Z 8 7 2 1 に規定される明度が N 4 以下であることを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバあるいは、サセプタなどの構成用材料として、主として半導体産業において用いられる窒化アルミニウム焼結体に関し、特に、電極パターン等の隠蔽性と高温での体積抵抗率および熱伝導率、サーモピュアによる温度測定精度に優れる、カーボンを含有する窒

化アルミニウム焼結体を提案する。

【0002】

【従来の技術】

エッチング装置や、化学的気相成長装置等を含む半導体製造、検査装置においては、従来、ステンレス鋼やアルミニウム合金などの金属製基材を用いたヒータや、ウエハプローバ等が用いられてきた。

しかしながら、金属製のヒーターでは温度制御特性が悪く、また厚みも厚くなるため重く嵩張るという問題があったし、腐食性ガスに対する耐蝕性も悪いという問題を抱えていた。

【0003】

これに対し、特開平11-40330号公報では、金属製のものに代えて、窒化アルミニウムなどのセラミックを使用したヒータが提案されている。

ところが、基材の窒化アルミニウム自体は、一般に白色または灰白色であることから、ヒータやサセプタとしては好ましくない。むしろ、黒色の方が輻射熱量が大きいため、この種の用途には適しており、また電極パターンの隠蔽性が高いため、ウエハプローバや静電チャックには特に好適であった。さらに、ヒータの表面温度の測定は、サーモピュア（表面温度計）で行われるが、白色や灰白色の場合、反射熱も測定されてしまうため、正確な温度測定が不可能であった。

【0004】

このような求めに応じて開発された従来技術（特開平9-48668号公報）の中には、セラミック基材中にX線回折チャート上の $44 \sim 45^\circ$ の位置にピークが検出されるような結晶質のカーボンを添加したものが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような結晶質のカーボン（グラファイト）を添加した従来のセラミック基材というのは、高温時での体積抵抗率が、 500°C の高温領域で $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満に低下するという問題点があった。

また、窒化アルミニウムそれ自体は、高温領域で熱伝導率が低下するという問題もあり、これも解決する必要があった。

【0006】

本発明の目的は、従来技術が抱えている上述した問題点を解決することにある、とくに高温時での体積抵抗率が少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、しかも高温時の熱伝導率を 60 W 以上を確保することができ、さらには隠蔽性ならびに大輻射熱量、サーモピュアによる測定精度を保証できる窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、ホットプレート、静電チャック、ウエハプロバ、サセプタとして用いて有用な窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の要請に応えられるものとして開発された窒化アルミニウム焼結体に関し、とくに、窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークの検出ができるカーボンの両方を含有するカーボン含有窒化アルミニウム焼結体である。

なお、本発明においては、結晶質カーボンと非晶質カーボンの両方を含有することが好ましい実施形態であり、こうしたカーボンは合計で $200 \sim 2000 \text{ ppm}$ 含有することが好ましく、マトリックス中には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物や希土類酸化物のいずれか少なくとも一方を含有することが好ましく、そして、JIS Z 8721に規定される明度がN4以下であるカーボン含有窒化アルミニウム焼結体とすることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

さて、発明者らの研究によれば、X線回折チャート上において、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、とくに $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ の位置でピークが検出されるようなカーボンを含有する窒化アルミニウム焼結体というのは、高温 (500°C) における体積抵抗率が、 $0.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下するために、加熱時に発熱体パターン間や電極パターン間で短絡をすることがわかった。

この理由は、窒化アルミニウムについては、高温で体積抵抗率が低下すること

に加え、結晶質カーボンというのは、金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ高温での電気伝導性に優れているため、この2つの特性が相乗的に作用し合って前記のような短絡を招くものと考えられている。

このことについて発明者らはさらに研究をつづけた結果、カーボンの高温での電気伝導性を低下させるには、結晶性を低下させたカーボンまたはカーボンを結晶相に固溶させたもの、つまり、X線回折チャート上においてピークが検出されないような状態のカーボンにすればよいことを知見した。

ここで、X線回折チャート上でピークが検出できないという意味は、 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、とくに $44 \sim 45^\circ$ でカーボンのピークが検出できないカーボンということである。なお、カーボンには種々の結晶系があり、特開平9-48668号公報に開示のように、単に回折角度 $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ に出現するピークのみならず、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ に出現するピークもあるためである（図2，図3参照）。

なお、X線回折のチャートには、ピークのみならずハローの出現も好ましくない。非結質体は通常 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ 付近にハローと呼ばれるゆるやかな起伏を持つが、このようなハローが出現するということは、窒化アルミニウム結晶相に非晶質カーボンが侵入して結晶性を低下させることになり、焼結性を阻害して、明度が高くなってしまい、また高温での強度低下をも招くからである。

【0009】

X線回折チャート上ではピークが検出できないカーボンの例としては、①カーボンを、窒化アルミニウム結晶相に固溶させて、カーボンの結晶に起因するX線回折のピークが出ないようにする方法、②非晶質カーボン、などが考えられる。

これらの中では、②の非晶質カーボンが最も簡単に入手でき有用である。この理由は、窒化アルミニウム中にカーボンが固溶すると結晶に欠陥が生じて高温での強度低下を招くからである。

なお、特開平9-48668号では、 1850°C にて加熱すると結晶質カーボンが窒化アルミニウム中に固溶してX線回折のピークが消失する現象が記載されているが、特開平9-48668号ではあくまでX線回折のピークが $44 \sim 45^\circ$ に存在するものを発明として認識しているものであり、本発明のように、X線

回折のチャート上にピークが検出できるカーボンとできないカーボンを両方有するという思想は、記載、示唆ともされていないのだから、特開平 9 - 4 8 6 6 8 号の記載を理由に本発明の新規性、進歩性がなんら阻却されるものでない。

【0010】

ただし、窒化アルミニウムに非晶質カーボンを添加すると、高温での熱伝導率が低下するという問題が発生する。これは、おそらく非晶質カーボンが粒子界面に介在して熱の伝搬を阻害する障壁となるためと推定している。

そこで、発明者らは、非晶質カーボンを添加する場合には、さらに金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ高温での熱伝導率が低下しにくい結晶質のカーボンをも共存させることにした。

このように、2種のカーボンを含有させると、高温時の体積抵抗率を少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上に、また高温時の熱伝導率を 60 W 以上にすることができ、非晶質カーボン単独添加の問題が克服できることがわかったのである。

【0011】

本発明において、X線回折チャートにおいてそのピークが検出されないか検出限界以下であるカーボンと、そのピークが検出できるカーボンの混合比率は、できれば $1/200 \sim 200/1$ の範囲内、好ましくは $1/100 \sim 100/1$ に調整するのがよいと考えられる。

なお、カーボンの比率はレーザラマン分析にて測定する。レーザラマン分析では、結晶質カーボンのピークと非晶質カーボンのピークが分離して出現するため、両者のピーク高さの比率から混合比がわかる。

ただし、両カーボンの添加量の合計量は、 $200 \sim 2000 \text{ ppm}$ にすることが望ましい。 200 ppm 未満では、黒色とは言えず、明度が $N4$ を超えるものとなり、一方、添加量が 2000 ppm を超えると窒化アルミニウムの焼結性が低下するからである。

【0012】

本発明において、マトリックスを構成する窒化アルミニウム焼結体中には、焼結助剤を含有することが望ましい。その焼結助剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物を使用することができ、特に CaO 、 Y_2O_3

、 Na_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O_3 が好適である。含有量としては、0.1 ～10重量%が望ましい。

【0013】

そして、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、明度が J I S Z 8721 の規定に基づく値で N4 以下のものにすることが望ましい。この程度の明度を有するものが輻射熱量、隠蔽性に優れるからである。また、サーモビューアにより、正確な表面温度測定が可能となる。

ここで、明度の N は、理想的な黒の明度を 0 とし、理想的な白の明度を 10 とし、これらの黒の明度と白の明度との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を 10 分割し、N0 ～N10 の記号で表示したものである。

そして、実際の測定は、N0 ～N10 に対応する色票と比較して行う。この場合の少数点 1 位は 0 または 5 とする。

【0014】

次に、本発明にかかる上記窒化アルミニウム焼結体の製造方法の一例を説明する。

① 初めに、非晶質カーボンを製造する。例えば、C、H、O だけからなる炭化水素、好ましくは糖類（ショ糖やセルロース）を空气中で 300～500℃で焼成することにより、純粋な非晶質カーボンを製造する。

一方、結晶質のカーボンについては、一般的なグラファイトやカーボンブラックを使用する。

② 次に、上記カーボンとマトリックス成分となる窒化アルミニウム粉末とを混合する。混合する粉末の好ましい大きさは、平均粒径で、0.1 ～5 μm 程度の小さいものがよい。これは、微細なほど焼結性が向上するからである。なお、カーボンの添加量は焼成時に消失する分を考慮して添加する。

また、上記の混合物にはさらに前述の酸化イットリウム（イットリア： Y_2O_3 ）の如き焼結助剤を添加してもよい。

【0015】

上記の①、②の処理に代え、窒化アルミニウム粉末、バインダー、糖類および溶媒を混合してグリーンシートとし、このグリーンシートを 300～500℃で仮焼

成することにより、非晶質カーボンを含むグリーンシートを得るようにしてもよい。この場合において、バインダーと非晶質カーボンの両方を添加する方法であってもよい。なお、溶媒としては、 α -テルピオールや、グリコールなどを用いることができる。

【0016】

③ 次に、得られた粉末混合物を成形型に入れて成形体とし、または上記グリーンシート1（いずれも仮焼成したもの）を、アルゴン窒素などの不活性雰囲気下で 1700 ～ 1900 ℃、80～200 kg/cm² の条件で加熱、加圧して焼結する。

【0017】

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、粉末混合物を成形型に入れる際に、得られる成形体中に発熱体を埋設したり、前記グリーンシート上に発熱体を形成することにより、窒化アルミニウム焼結体を基板とするセラミックヒータを製造することができる他、さらには、前記成形体やグリーンシートに対し、発熱体の他、各種の電極を配設することにより、ホットプレート、静電チャックやウエハプロバ、サセプタなどを製造するための基材として用いることができる。

【0018】

【実施例】

（実施例1） ALN+Y₂O₃+非晶質カーボン+グラファイト

（1）ショ糖を酸化性気流中（空气中）で500 ℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

（2）窒化アルミニウム粉末（トクヤマ製、平均粒径1.1 μ m）100 重量部、酸化イットリウム（Y₂O₃：イットリア、平均粒径 0.4 μ m）4 重量部、上記（1）の非晶質カーボン0.04重量部、結晶質グラファイト粉末（東洋炭素製 GR-1200）0.05重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中において1890℃、圧力150 kg/cm² の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。

焼結体中のカーボン量の測定は、焼結体を粉碎し、これを 800℃で加熱して発生するCO量を捕集することにより行った。その測定の結果、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるカーボンの合計量は 800 ppmで、明度はN=3.5 であった。

【0019】

(実施例 2) ALN+非晶質カーボン+グラファイト

(1) ショ糖を空气中で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ製、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$) 100 重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.06重量部、結晶質グラファイト粉末(東洋炭素製 GR-1200) 0.03重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中において1890℃、圧力150 kg/cm² の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボンの合計量は 810ppm で、明度はN=3.5 であった。

【0020】

(実施例 3) Cの固溶

実施例1の焼結体を常圧窒素雰囲気中で1850℃で1時間加熱してカーボンの一部を窒化アルミニウム相に固溶させた。

なお、ホットプレス中は、カーボンの固溶はないと考えられる。

また、図8には、実施例1と実施例3の焼結体の強度測定結果を記載する。強度の測定は、インストロン万能試験機(4507型 ロードセル500 kgf)、温度、25~1000℃、大気中、クロスヘッド速度0.5 mm/分、スパン距離L=30mm、試験片 厚さt=3.06mm、幅w=4.03mmで実施し、以下の数式で算出した。

カーボンを固溶させることにより高温領域で曲強度の低下が見られる。

固溶させるよりも非晶質カーボンを利用した方がより有利であると考えられる。

【数1】

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2}$$

σ : 3点曲げ強度	(kgf/mm ²)
P : 試験片が破壊したときの最大荷重	(kgf)
L : 下支点間距離	30 (mm)
t : 試験片の厚さ	(mm)
w : 試験片の幅	(mm)

【0021】

(比較例 1) ALN+Y2O3

窒化アルミニウム粉末（トクヤマ製、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）100 重量部、酸化イットリウム（Y2O3：平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ ）4 重量部を混合し、これを成形型に入れて窒素雰囲気中において 1890°C 、圧力 150 kg/cm^2 の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は 100 ppm 以下で、明度は $N=7.0$ であった。

【0022】

(比較例 2) ALN+結晶質カーボン

この比較例は、特開平 9-48668 号公報の記載に従い、バインダーとしてフェノール樹脂粉末を使用した。なお、この従来技術において、前記フェノール樹脂、アクリル系バインダーを分解して得られるカーボンは結晶性のものである。

そこで、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ製、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）100 重量部、フェノール樹脂粉末 5 重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中において 1890°C 、圧力 150 kg/cm^2 の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は 800 ppm であった。

【0023】

(比較例 3) ALN+非晶質カーボン

- (1) ショ糖を空気中で 500°C で加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。
- (2) 窒化アルミニウム粉末（トクヤマ製、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）100 重量部、酸化イットリウム（Y2O3：平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ ）4 重量部、上記(1)の非晶質カーボン 0.09 重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中において 1890°C 、圧力 150 kg/cm^2 の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は 805 ppm で、明度は $N=4.0$ であった。

【0024】

図 1 は 実施例 1、2、3、比較例 1、2、3 について室温～ 500°C までの体積抵抗率の推移について示したものである。この図 1 に示すように、比較例 2 と

して示す結晶質カーボンのみが入っている焼結体の例では、体積抵抗率が約 $1/10$ に低下した。

図 2 は、焼結体の熱伝導率の温度依存性を示すものであるが、比較例 3 として示した非晶質カーボンのみが入っている例は、熱伝導率が 40 W/mK に低下した。

【0025】

また、実施例 1、2、3 と比較例 1、2、3 の焼結体についてホットプレート上で 500°C まで加熱し、表面温度をサーモビューア（日本データム株式会社 IR 16 2012-0012）、JIS - C - 1602 (1980) K 型熱電対で測定し、両者の温度差を調べた。なお、熱電対で測定した温度とのずれ量が大きいほど、サーモビューアの温度誤差が大きいと言える。

その結果、実施例 1 では温度差 0.8°C 、実施例 2 では温度差 0.9°C 、実施例 3 では温度差 1°C 、比較例 1 では温度差 8°C 、比較例 2 では 0.8°C 、比較例 3 では 0.9°C であった。

【0026】

ところで、上記の測定において、体積抵抗率と熱伝導率とは次のように測定した。

①体積抵抗率：焼結体を直径 $10 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、厚さ $3 \times 10^{-3} \text{ m}$ に切出し、三端子（主電極、対電極、ガード電極）を形成し、直流電圧を加え、1 分間充電後のデジタルエレクトロメーターに流れる電流（ I ）を読んで、試料の抵抗を求め、抵抗と試料の寸法から体積抵抗率（ ρ ）を下記の計算式で計算した。

【数 2】

試料の厚さ t (cm) とすると、体積抵抗率は次式で与えられる。

$$\rho = \frac{\epsilon}{t} \times R = \frac{S}{t} \times \frac{V}{I}$$

t : 試料の厚さ

r_1 : 主電極の半径

r_2 : ガード電極の内径

r_3 : ガード電極の外径

電極の径は、

$$2r_1 = D_1 = 1.45 \text{ cm}$$

$$2r_2 = D_2 = 1.60 \text{ cm}$$

$$2r_3 = D_3 = 2.00 \text{ cm}$$

であるので、

$$D_0 = 2r_0 = \frac{D_1 + D_2}{2} = 1.525 \text{ cm}$$

$$S = \frac{\pi D_0^2}{4} = 1.83 \text{ cm}^2$$

【0 0 2 7】

②熱伝導率：

a. 使用機器

リガクレーザーフラッシュ法熱定数測定装置

LF/TCM-FA8510B

b. 試験条件

温度…常温、200 ℃、400 ℃、500 ℃、700 ℃

雰囲気…真空

c. 測定方法

・比熱測定における温度検出は、試料裏面に銀ペーストで成長した熱電対（ブラチネル）により行った。

・常温比熱測定はさらに試料上面に受光板（グラッシーカーボン）をシリコングリースでつけた状態で行い、比熱は次式により求めた。

【数 3】

$$C_p = \left\{ \frac{\Delta Q}{\Delta T} - C_{p.c.c} \cdot W_{c.c} - C_{p.s.c} \cdot W_{s.c} \right\} \frac{1}{W}$$

ここで、

- C_p : 試料の比熱
 ΔQ : 入力エネルギー
 ΔT : 試料の温度上昇の飽和値
 $C_{p.G.C}$: グラッシーカーボンの比熱
 $W_{G.C}$: グラッシーカーボンの重量
 $C_{p.S.G}$: シリコングリースの比熱
 $W_{S.G}$: シリコングリースの重量
 W : 試料の重量

【0028】

(実施例 4) 応用例 ウエハプロバ (図 5、図 6)

(1) 窒化アルミニウム粉末 (トクヤマ製、平均粒径 $1.1 \mu m$) 100 重量部、イットリア (平均粒径 $0.4 \mu m$) 4 重量部、ショ糖 0.2 重量部、グラファイト 0.05 重量部および 1-ブタノールおよびエタノールからなるアルコール 53 重量%を混合した組成物を、ドクターブレードを使って厚さ $0.47 mm$ のグリーンシート 1 を得た。

(2) 上記グリーンシート 1 を $80^\circ C$ で 5 時間乾燥した後、パンチングして発熱体と外部端子ピンと接続するためのスルーホール用孔を設けた。

(3) 平均粒子径 $1 \mu m$ のタングステンカーバイド粒子 100 重量部、アクリル系バインダ 3.0 重量部、 α -テルピオール溶媒 3.5 重量部、分散剤 0.3 重量部を混合して導電性ペースト A を調製した。また、平均粒子径 $3 \mu m$ のタングステン粒子 100 重量部、アクリル系バインダ 1.9 重量部、 α -テルピオール溶媒 3.7 重量部、分散剤 0.2 重量部を混合して導電性ペースト B を調製した。

【0029】

(4) グリーンシート 1 の表面に、上記導電性ペースト A をスクリーン印刷法に

より、ガード電極 2 用印刷層およびグランド電極 3 用印刷層を格子状に印刷した。

また、外部端子接続用ピンと接続するための前記スルーホール用孔に導電性ペースト B を充填してスルーホール 4, 5 を形成した。

そして、導電性ペーストが印刷されたグリーンシート 1、および印刷がされていないグリーンシート 1' を 50 枚積層し、130℃、80kg/cm² の圧力で一体化した (図 5 (a))。

(5) 一体化させた積層体を 1890℃、圧力 150kg/cm² の条件で 3 時間ホットプレスし、厚さ 3 mm の窒化アルミニウム板状体を得た。この板状体を直径 230 mm の円状に切り出してセラミック基板 20 とした (図 5 (b))。なお、前記スルーホール 4、5 の大きさは直径 0.2 mm、深さ 0.2 mm であった。また、ガード電極 2、グランド電極 3 の厚さは 10 μm、cdw<ガード電極 2 の焼結体厚み方向でのチャック面 1 a からの形成位置は発熱体から 1 mm のところ、一方、グランド電極 6 の焼結体厚み方向での形成位置は、チャック面 1 a から 1.2 mm であった。

【0030】

(6) 上記 (4) で得たセラミック基板 20 を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、ガラスビーズのブラスト処理によって、表面に熱電対取付け用凹部 (図示せず) およびウエハ吸着用の溝 6 (幅 0.5 mm、深さ 0.5 mm) を形成した (図 5 (c))。

(7) さらに、溝 6 を形成したチャック面 1 a では、反対の裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体 7 を形成した。この導電性ペーストは、銀/鉛ペーストであり、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素、アルミナからなる金属酸化物 (それぞれの重量比率は、5/55/10/25/5) を銀の量に対して 7.5 重量% 含むものである (徳力化学研究所製のソルベスト PS603D)。

なお、この導電性ペースト中の銀は、平均粒径 4.5 μm のリン片状のものをしていた。

【0031】

(8) 裏面に導電性ペーストを印刷したセラミック基板 (ヒータ板) 20 を 780℃ で加熱焼成して、導電性ペースト中の銀、鉛を焼結するとともに該セラミック基

板20に焼き付けた。次いで、この基板20を、硫酸ニッケル30 g / l、ほう酸30 g / l、塩化アンモニウム30 g / l、ロッシェル塩60 g / lの濃度の水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴中に浸漬して、上記導電性ペーストからなる発熱体7の表面に厚さ1 μ m、ホウ素の含有量が1重量%以下であるニッケル層を析出させて発熱体7を肥厚化させ、その後120℃で3時間の熱処理を行った。

こうして得られた発熱体7は、厚さが5 μ m、幅2.4 mmであり、面積抵抗率が7.7 m Ω / 口であった(図5(d))。

(9) 溝6が形成されたチャック面1aにスパッタリング法にて、Ti、Mo、Niの各層を順次に積層した。そのスパッタリングは、装置として日本真空技術株式会社製のSV-4540を用い、気圧:0.6 Pa、温度:100℃、電力:200 W、処理時間:30秒~1分の条件で、スパッタリングする各金属によって調整した。得られた膜は、蛍光X線分析計の画像からTiは0.3 μ m、Moは2 μ m、Niは1 μ mであった。

【0032】

(10) 上記(9)で得られたセラミック基板20を、硫酸ニッケル30 g / l、ほう酸30 g / l、塩化アンモニウム30 g / l、ロッシェル塩60 g / lの濃度の水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴に浸漬して、チャック面1aに形成されている溝6の表面に、ホウ素の含有量が1重量%以下のニッケル層(厚さ7 nm)を析出させ、120℃で3時間熱処理した。

さらに、前記セラミック基板20表面(チャック面側)にシアン化金カリウム2 g / l、塩化アンモニウム75 g / l、クエン酸ナトリウム50 g / l、次亜リン酸ナトリウム10 g / lからなる無電解金めっき液に93℃の条件で1分間浸漬して、上記セラミック基板20のチャック面側の前記ニッケルめっき層上に、さらに厚さ1 μ mの金めっき層を積層してチャックトップ導体層8を形成した(図6(e))。

(11) 次いで、溝6から裏面に抜ける空気吸引孔9をドリル加工して穿孔し、さらにスルーホール4、5を露出させるための袋孔10、11を設けた(図6(f))。この袋孔10、11に、Ni-Au合金(Au:81.5wt%、Ni:18.4wt%、不純物:0.1wt%)からなる金ろうを用い、970℃で加熱リフローしてコパール製の外部端子

接続用ピン12、13を接続した（図6（g））。また、前記発熱体7に半田合金（錫9／鉛1）を介してコバール製の外部端子ピン14を形成した。

（12）温度制御のために、複数の熱電対を前記凹部に埋め込み（図示せず）、ウエハプローバつきヒータとした。

【0033】

（13）上記ウエハプローバつきヒータをステンレス鋼製の支持台上にセラミックファイバー（イビデン製 商品名 イビウール）からなる断熱材を介して固定し、その支持台上には冷却ガスの噴射ノズルを設けて該ウエハプローバの温度調整を行うようにする。

なお、このウエハプローバつきヒータは、前記空気吸引孔9から空気を吸引して、該ヒータ上に載置されるウエハを吸着支持する。

なお、このようにして製造したウエハプローバつきヒータは、明度が $N=3.5$ を示し輻射熱量が多く、しかも、内部のガード電極2やグランド電極3の隠蔽性にも優れる。

【0034】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、相互補完的な2種のカーボンを含有することから、電極パターンの隠蔽性およびサーモビュアによる温度測定精度に優れる他、高温での体積抵抗率および熱伝導率にも優れ、かつ明度の低い窒化アルミニウム焼結体を得られるので、静電チャックやウエハプローバ、あるいはサセプタなどの基板として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

セラミック基板成分と体積抵抗との関係を示すグラフである。

【図2】

カーボンの種類による熱伝導率の影響を示すグラフである。

【図3】

本発明の焼結体のX線回折チャートである。

【図4】

比較例の焼結体のX線回折チャートである。

【図 5】

窒化アルミニウム焼結体の製造工程の説明図である。

【図 6】

窒化アルミニウム焼結体の製造工程の説明図である。

【図 7】

比較例のX線回折チャートである。

【図 8】

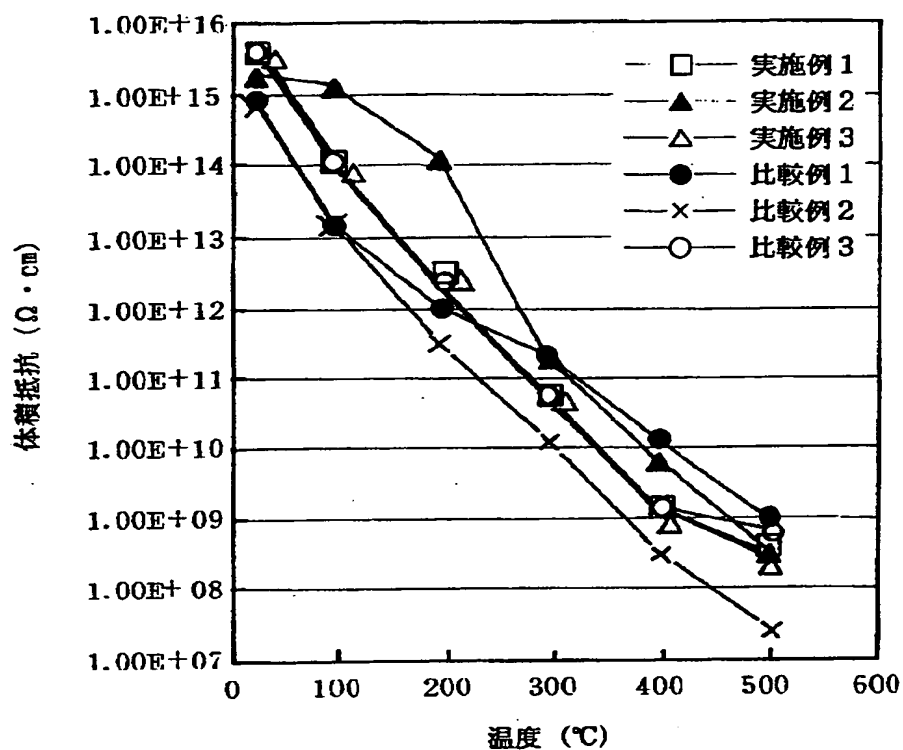
曲げ強度の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

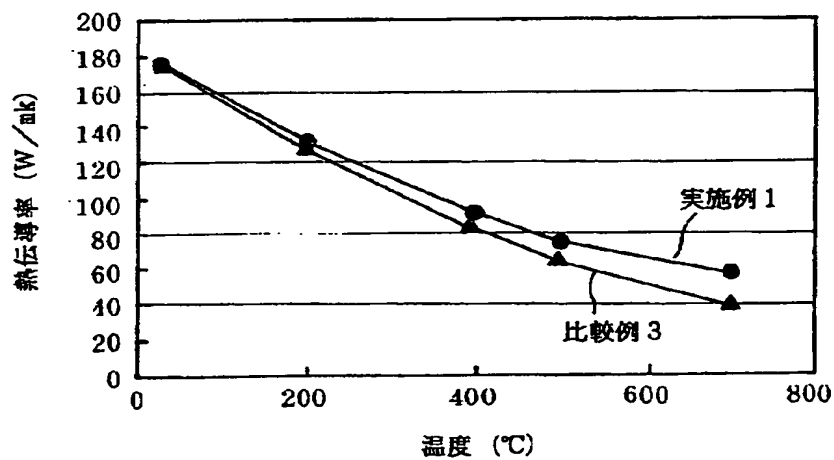
- 1 グリーンシート
- 2 ガード電極
- 3 グランド電極
- 4 スルーホール
- 5 スルーホール
- 6 溝
- 7 発熱体
- 8 チャックトップ導体層
- 9 空気吸引孔
- 10 袋孔
- 11 袋孔
- 12 外部端子接続用ピン
- 13 外部端子接続用ピン
- 14 端子ピン

【書類名】 図面

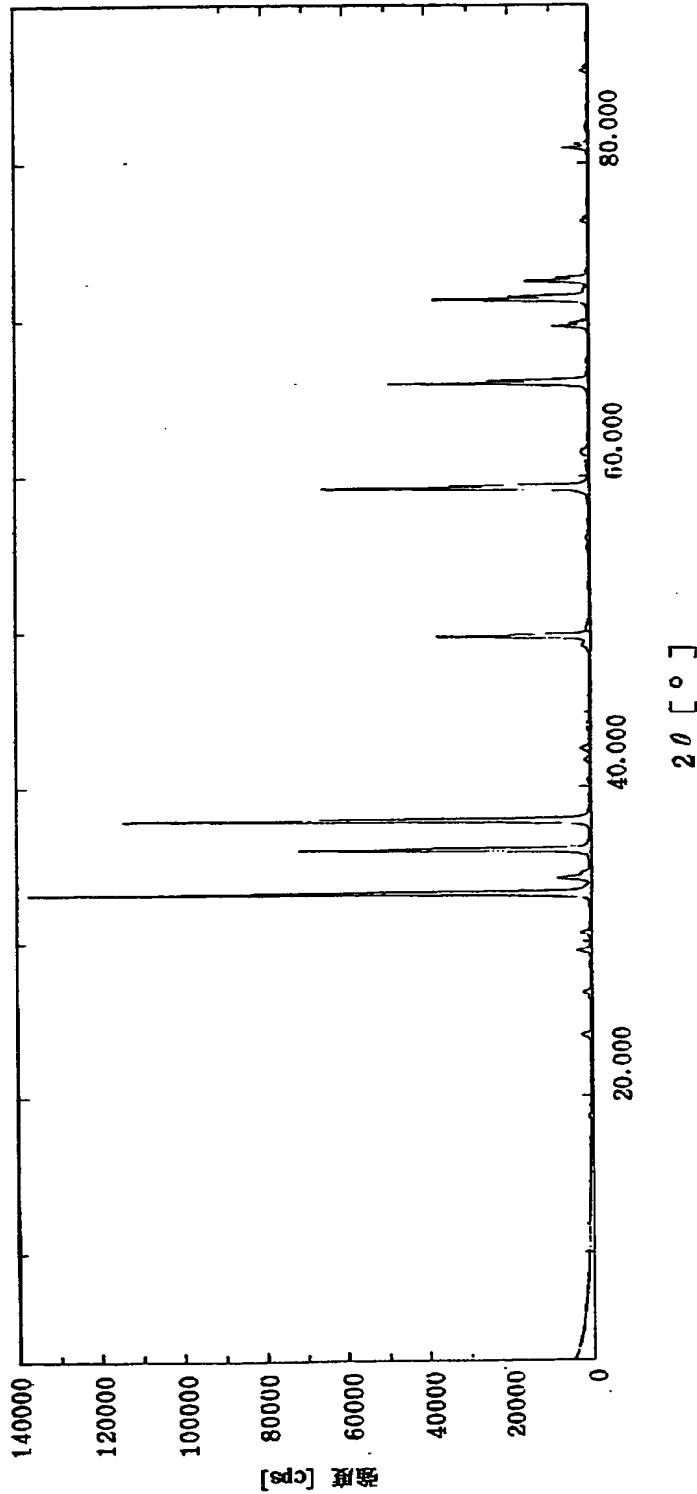
【図 1】



【図 2】

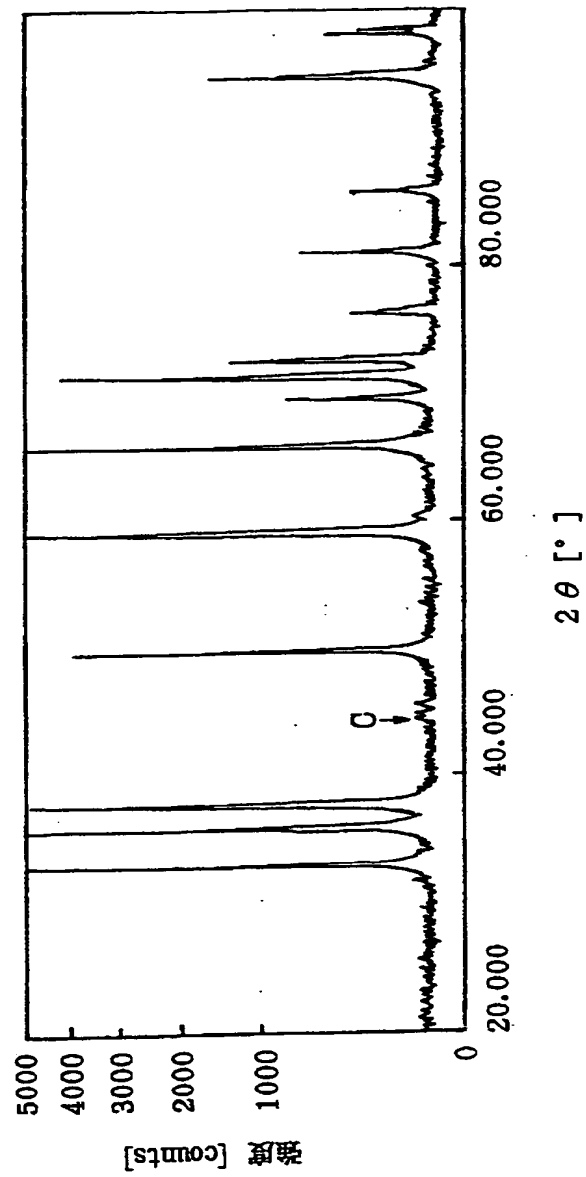


【図 3】

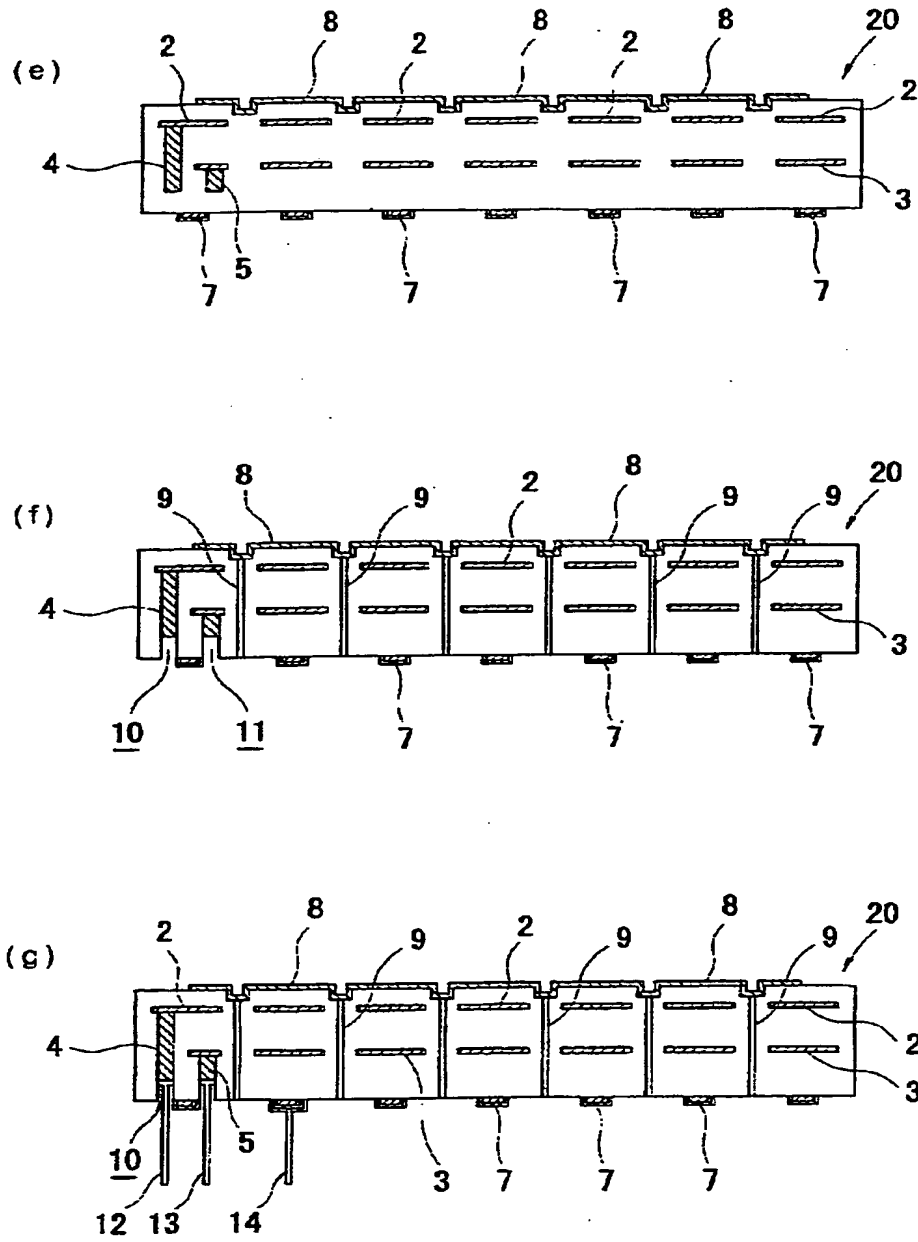


X線 : Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA カンタ : シンチレーションカウンタ
 波長 : 0.154 nm
 フィルタ : 銅箔試料ホルダー
 インターロック : 使用しない
 カンタモノクロ : 全自動モノクロメータ
 検出スリット : "ideg."
 散乱スリット : "ideg."
 受光スリット : "0.3mm"
 走査モード : 連続
 スキャン速度 : $2.000^\circ/\text{min}$
 スキャンステップ : 0.020°
 走査軸 : $2\theta/\theta$
 走査範囲 : $3.000 \sim 90.000^\circ$
 ステップ : 0.000°

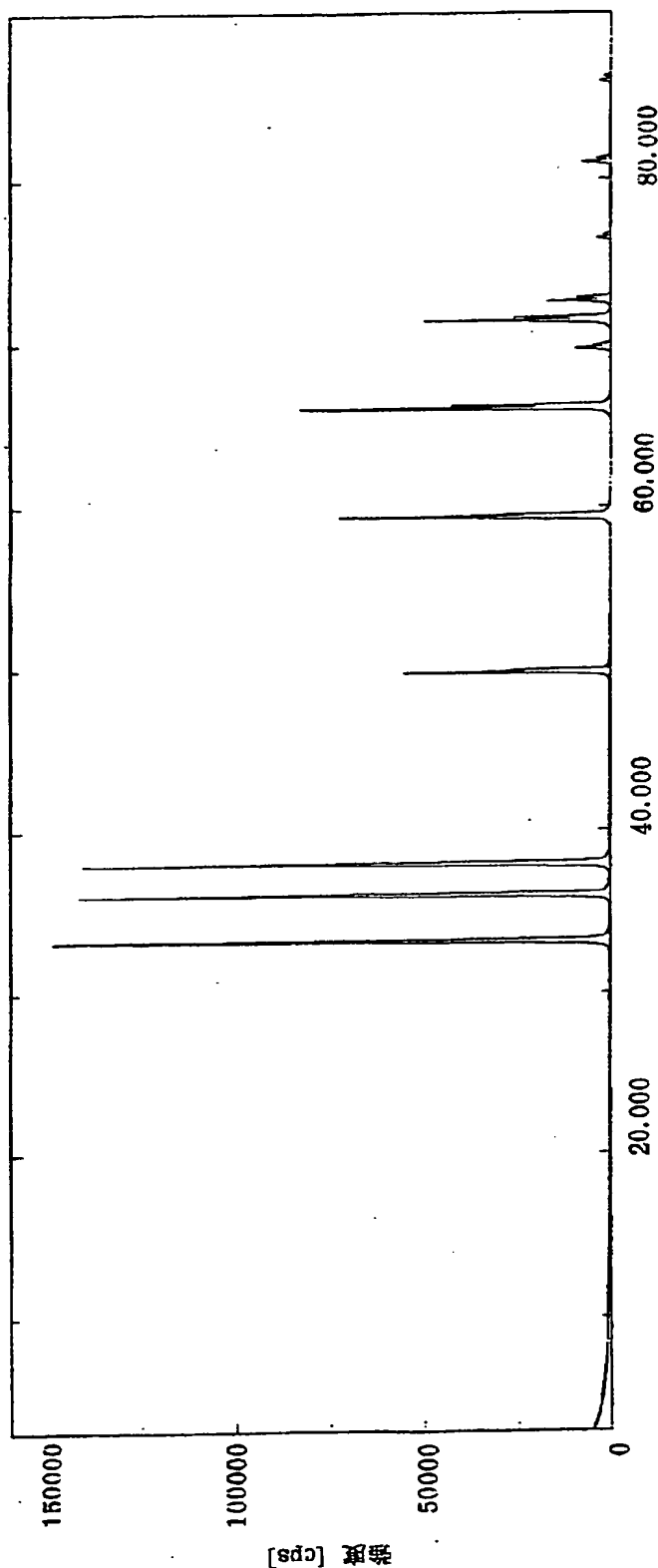
【図 4】



【図 6】



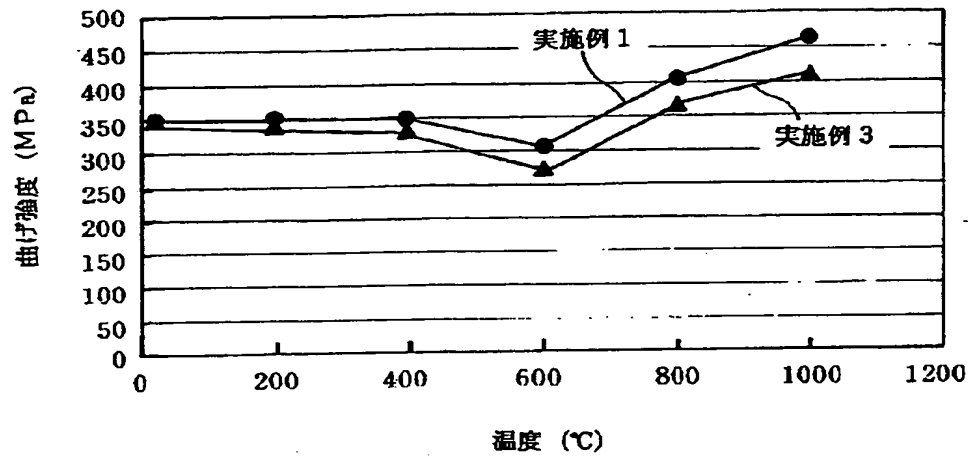
【図 7】



2θ [°]

サンプル名	: 外	X線	: Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	カウンタ	: シンチレーションカウンタ
ファイル	: T990603.0339	コンディター	: R I N T 2 0 0 0 広角ゴニオメータ		
コメント	: 広角測定	フラット	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 03-Jun-99 15:59	フィルタ	: 使用しない		
測定者	: R I N T	インテグレーション	: カウンタモジュール	走査モード	: 連続
				スキャンスピード	: 2.000 °/min.
				スキャンステップ	: 0.020 °
				走査軸	: 2θ / θ
				走査範囲	: 3.000 ~ 90.000 °
				スリット	: 0.000 °
				受光スリット	: 0.3mm

【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温時の体積抵抗率が少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、しかも高温時の熱伝導率を 60 W 以上を確保することができ、さらには隠蔽性ならびに大輻射熱量を保証できる窒化アルミニウム焼結体を提供すること。

【解決手段】

窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークの検出ができるカーボンの両方を含有する焼結体。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名	イビデン株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)